



EVALUACIÓN DE TECNICAS DE LIMPIEZA Y DESALINIZACIÓN EN LA CATEDRAL DE SEGOVIA, ESPAÑA

Mónica Álvarez de Buergo (1); Carmen Vázquez-Calvo (2); Paula López-Arce (3); Rafael Fort (4)

Doctora en Ciencias Geológicas. Instituto de Geociencias IGEO (Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Universidad Complutense de Madrid, CSIC,UCM), Madrid, España,
monica.alvarez@csic.es

Licenciada en Ciencias Geológicas, Instituto de Geociencias (CSIC,UCM), Madrid, España,
carmenvazquez@geo.ucm.es

(3) Doctora en Ciencias Geológicas, Instituto de Geociencias (CSIC,UCM), Madrid, España,
plopezar@ucm.es

(4) Doctor en Geología Económica, Instituto de Geociencias (CSIC,UCM), Madrid, España,
rafael.fort@csic.es

RESUMEN

Los materiales pétreos (naturales o artificiales) utilizados en la construcción del patrimonio cultural se ven afectados por procesos de cristalización de sales que conducen a una pérdida de compacidad y cohesión del material. Cuando se observan sales en la superficie de un muro pétreo el problema es que existan también en el interior, bajo la superficie, por lo cual lo realmente importante es saber la extensión de estos procesos en el interior de los muros. En este trabajo se presenta una metodología basada en análisis mediante cromatografía iónica de muy pequeñas cantidades de muestras a diferentes alturas de un muro y a diferentes profundidades.

Por otro lado, son numerosos y muy variados los métodos de limpieza que se utilizan hoy en día en el patrimonio construido. Se presenta a este respecto una metodología para la evaluación de la eficacia de cualquier sistema de limpieza mediante la combinación de varias técnicas, dos de ellas no destructivas – medida del color mediante espectrofotómetro, y de la rugosidad mediante rugosímetro superficial 3D, junto con el uso de la microscopía electrónica de barrido (MEB/SEM) y el microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX).

Palabras-Clave: *limpieza, desalación, rugosidad, color, cromatografía iónica, microscopía electrónica de barrido*

1. INTRODUCCION Y OBJETO

La catedral de Segovia (Santa Iglesia Catedral de Nuestra Señora de la Asunción y de San Frutos) se construyó en el siglo XVI, entre 1525 y 1577 (Juan Gil de Hontañón). Constituye uno de los ejemplos del gótico más tardío de la arquitectura española.

El templo consta de tres naves, con capillas laterales, crucero y cabecera semicircular con girola, rodeada de capillas radiales. El claustro gótico es anterior, de 1470, obra de Juan de Guas, y es el que estaba adosado a la antigua catedral románica (catedral de Santa María), la cual fue prácticamente destruida en 1520 durante la guerra de las Comunidades, por su cercanía al Alcázar. Es un claustro de planta cuadrada y cuatro tramos de galería cubiertos con bóvedas de crucería simple. Cuando es destruida la catedral y se comienza el proyecto de la actual, el claustro se desmonta y es trasladado a la nueva catedral, comenzando las operaciones en 1524 y finalizando en 1529.

Este trabajo se llevó a cabo como asesoramiento al proyecto de restauración del Claustro de la Catedral de Segovia, y entre otros objetivos, se encontraban:



- por un lado la evaluación de la eficacia del uso de apósitos absorbentes en la eliminación de las sales existentes en los muros pétreos del claustro
- por otro lado la evaluación de la eficacia de varios sistemas de limpieza ensayados

2. METODOLOGÍA

En el caso del estudio de la eficacia del método de desalación utilizado, en primer lugar se tomaron 11 muestras de eflorescencias salinas y se analizó su mineralogía mediante difracción de rayos X (DRX). A continuación se realizaron perforaciones en varios perfiles de las cuatro fachadas del claustro (10 perfiles), con una punta de diámetro muy reducido (5 mm), en cada perfil a 3 ó 4 alturas distintas desde el suelo, y a 3 profundidades desde la superficie: 1, 3 y 5 cm (Fig. 1). Las muestras obtenidas se analizaron mediante cromatografía iónica (contenido y cantidad de aniones). Se realizó una primera aplicación de apósitos absorbentes de celulosa (Fig. 2), y, tras su retirada, se volvieron a realizar las perforaciones, lo más cerca posible de la perforación antes de desalinizar, y el análisis de las muestras mediante cromatografía iónica. El proceso se repitió una vez más con una segunda aplicación de apósitos. Esta metodología se ha utilizado en otros casos emblemáticos del patrimonio arquitectónico español [1], [2], [3].

Para la evaluación de la eficacia de los sistemas de limpieza se efectuaron pruebas en el claustro mediante proyección de partículas (Tabla 1). Para ello se seleccionaron zonas de evaluación representativas del grado de suciedad existente. En cada una de estas áreas, se definió una zona de referencia y un total de 6 zonas que se limpiaron (Fig. 3), variando en cada cuadrícula de ensayo el tipo de partícula y la presión de proyección. En estas zonas se midieron, antes y después de la limpieza, la rugosidad superficial y el color.

La rugosidad se midió con el rugosímetro óptico 3D TRACEiT (Fig. 4), patentado y distribuido por Innowep GmbH. El equipo realiza las medidas de rugosidad, de forma no destructiva, utilizando luz blanca y sin contactar directamente con la superficie. Es portátil y permite la realización de mapas topográficos de rugosidad en 3D a microescala (micrómetros). El campo de medida es de 5x5 mm² y la resolución es de 2.5 µm en los 3 ejes. El equipo facilita los parámetros de rugosidad según la norma DIN EN ISO 4287, habiendo seleccionado en este caso el parámetro Rz, que representa la suma de las distancias verticales entre los cinco picos más altos y los cinco picos más profundos dentro de la longitud de la muestra. Trabajos similares en los que se evalúen sistemas de limpieza por la medida de la rugosidad se pueden encontrar en la literatura científica [1] [4] [5].

El color se midió con un espectrofotómetro Minolta CM 700d (Fig. 4) y software COLOR DATA SPECTRAMAGICTM NX CM-S100W, utilizando iluminante Standard D65 (iluminante patrón de la CIE -Commission International de l'Eclairage-, equivalente a luz diurna con radiación ultravioleta y una temperatura de color de 6504°K) y un ángulo de visión o ángulo del observador de 10°. Se ha utilizado el sistema L*a*b* de la CIE, obteniendo antes y después la variación de color global o total ΔE* (Ec. 1) [1] [6]:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

Donde L* es el atributo que determina el grado de luminosidad, brillo u oscuridad de un color. Muestra valores comprendidos entre 0 (negro puro) y 100 (blanco puro). Cuanto más alto el valor, más claro, y cuanto más bajo, más oscuro; y a* y b* son las coordenadas cromáticas: el eje -a*, +a* representa el grado de saturación hacia color el verde (-a*) y hacia el rojo (+a*). El eje -b*, +b* representa el azul-amarillo.

Por último, se tomaron muestras de muy reducido tamaño (escamas), antes y después de las pruebas de limpieza y se observaron y analizaron con el microscopio electrónico de barrido (MEB/SEM). Se ha empleado un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400, con



microanalizador de energía dispersiva de rayos X OXFORD-LINK PENTAFET. Las muestras, estudiadas en forma de pequeños fragmentos y en lámina delgada, se han evaporado con grafito para hacerlas conductoras, empleando el equipo MED 010 de BALZERS. Resultados obtenidos con esta técnica para evaluar sistemas de limpieza pueden encontrarse en [5], [6].

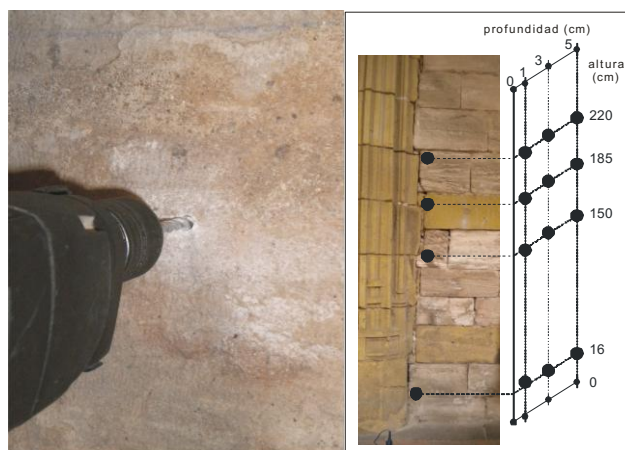


Figura 1 – Perforación en muro con sales (izquierda) para extraer muestras a diferente altura y profundidad (tal como se muestra en la imagen de la derecha), y analizarlas mediante cromatografía iónica



Figura 2 – Aplicación de apósitos absorbentes de celulosa para eliminación de sales

Tabla 1 – Zonas seleccionadas para la evaluación del proceso de limpieza y tipos de partículas utilizadas.

Zona	Tipo de partícula	Tamaño de partícula	Presión
1	Microesfera de vidrio	90/150 μm	<1 atm
2	Microesfera de vidrio	90/150 μm	>1 < 3 atm
3	Óxido de aluminio 150	105 μm	< 1 atm
4	Óxido de aluminio 150	105 μm	> 1 < 3 atm
5	Óxido de aluminio 180	88 μm	< 1 atm
6	Óxido de Aluminio 180	88 μm	> 1 < 3 atm



Figura 3 – Zonas seleccionadas para la evaluación de la eficacia de la limpieza. Los sillares numerados del 1 al 6 corresponden a los 6 métodos de limpieza utilizados, y R, a la zona de referencia.



Figura 4 – Izquierda: espectrofotómetro. Derecha: rugosímetro óptico

3. RESULTADOS

En primer lugar se analizó el material pétreo, en concreto las dos variedades más abundantes y representadas en el claustro, denominadas a priori como variedad blanca y variedad amarilla. La primera es una caliza dolomítica, y la segunda una dolomía.



3.1. Evaluación del método de eliminación de sales

El análisis de DRX de las eflorescencias muestreadas reveló la presencia de hexahidrita y epsomita (sulfatos de magnesio hidratados, con 6 y 7 moléculas de agua, respectivamente), yeso (sulfatos de calcio di-hidratado) y niter (nitrato de potasio).

Los resultados de los análisis de cromatografía iónica se expresan en la Tabla 2.

Tabla 2 – Resultados de los análisis de cromatografía iónica (en mg/l).

Profundidad (Cl ⁻ +NO ₃ +SO ₄)	1 cm	3 cm	5 cm
	3376	1741	1177
Altura (Cl ⁻ +NO ₃ +SO ₄)	1 ^a	2 ^a	3 ^a
	1635	2065	2484
Sumatorio (profundidad + altura) (Cl ⁻ +NO ₃ +SO ₄)	Cloruros	Nitratos	Sulfatos
	891	2988	2416

Estos análisis se volvieron a repetir después de una primera aplicación de apósitos absorbentes de celulosa, y tras una segunda aplicación más. Los resultados se muestran gráficamente en la Fig. 5.

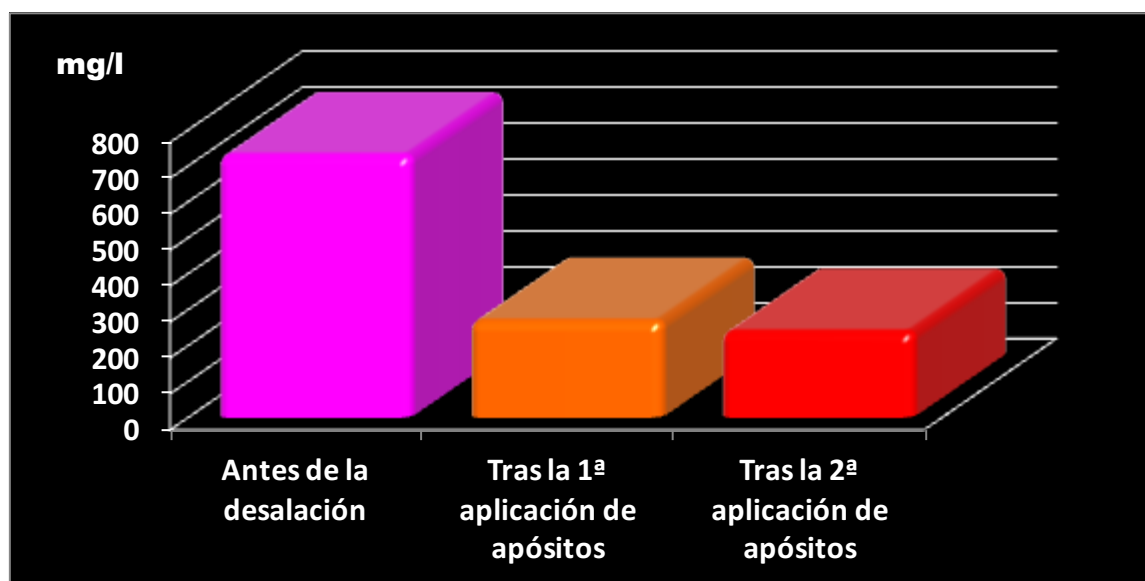


Figura 5 – Resumen de los resultados obtenidos de los análisis de cromatografía iónica antes de la desalación, después de una primera y de una segunda aplicación de apósitos absorbentes para la eliminación de sales. Se ha representado la suma de los cloruros, sulfatos y nitratos



3.2. Evaluación de los métodos de limpieza

Los resultados de la medida de la rugosidad antes y después de las pruebas de limpieza se expresan en la Tabla 3, en donde se muestra la variación en el parámetro Rz, y en la Fig. 6, en donde se han reflejado algunas de las imágenes tridimensionales de las medidas. Los métodos de limpieza que más incrementan la rugosidad son el 2 y el 5 en la variedad blanca, y el 1 y 2 en la amarilla. Los que mejor se comportan, en cambio, variando lo menos posible la rugosidad superficial son el 1 y el 3 para la caliza, y el 3 y 4 para la dolomía.

Tabla 3 – Variaciones en el parámetro de rugosidad Rz medido antes y después de cada uno de los métodos de limpieza ensayados y en las dos variedades pétreas.

Variedad pétrea	Tipo de limpieza	Variación de rugosidad (Rz) limpio-sucio	
		Eje X	Eje Y
Variedad blanca – Caliza dolomítica	1	1	4
	2	16	18
	3	5	3
	4	11	7
	5	21	26
	6	-16	-2
Variedad amarilla – Dolomía	1	15	9
	2	15	7
	3	4	4
	4	2	1
	5	3	-8
	6	-3	-13

Respecto a las medidas de color, en la Tabla 4 se muestra el cambio global de color (ΔE^*) de los diferentes cuadrantes en los que se han ensayado los 6 métodos de limpieza con respecto a antes de limpiar. Como se puede observar, en la caliza los cambios de color son mayores que en la dolomía, siendo los métodos de limpieza 3 y 4 los que mejor se comportan para ambas variedades.

Por último, en la Fig. 7 se muestran algunas imágenes de microscopía electrónica de barrido representativas del resultado de la limpieza en las dos variedades pétreas, la blanca (caliza dolomítica) y la amarilla (dolomía), y que corroboran lo determinado mediante color y rugosidad. Mientras que en la caliza se observan todavía depósitos superficiales sin eliminar tras la limpieza, en la dolomía, se observa pérdida del volumen superficial del material pétreo con generación de microrugosidad.

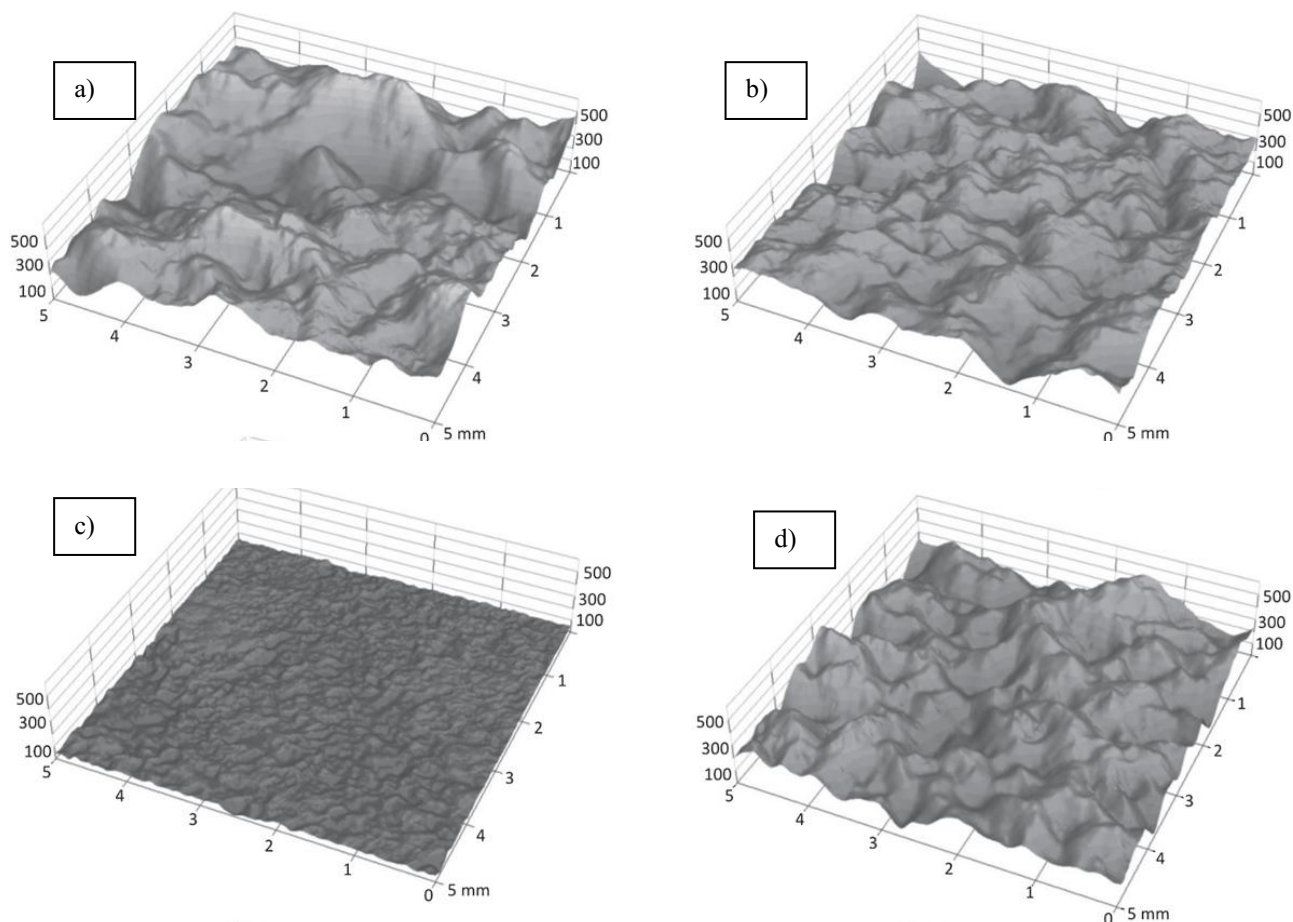


Figura 6 – Gráficos 3D de las medidas de rugosidad antes y después de la limpieza, en la variedad blanca. a) y c) antes de limpiar b) después de limpiar con el método nº3, d) después de limpiar con el método nº5. Los valores del eje Z (altura) están en micrómetros (100, 300 y 500 micrómetros).

Tabla 4 – Cambio de color global (ΔE^*) medido en las zonas de estudio en las que se han aplicado los 6 métodos de limpieza.

Método de limpieza	ΔE^*	
	Caliza dolomítica	Dolomía
1	13.3	8.2
2	13.1	10.4
3	19.7	14.1
4	20.7	11.8
5	13.5	10.3
6	15.9	11.5

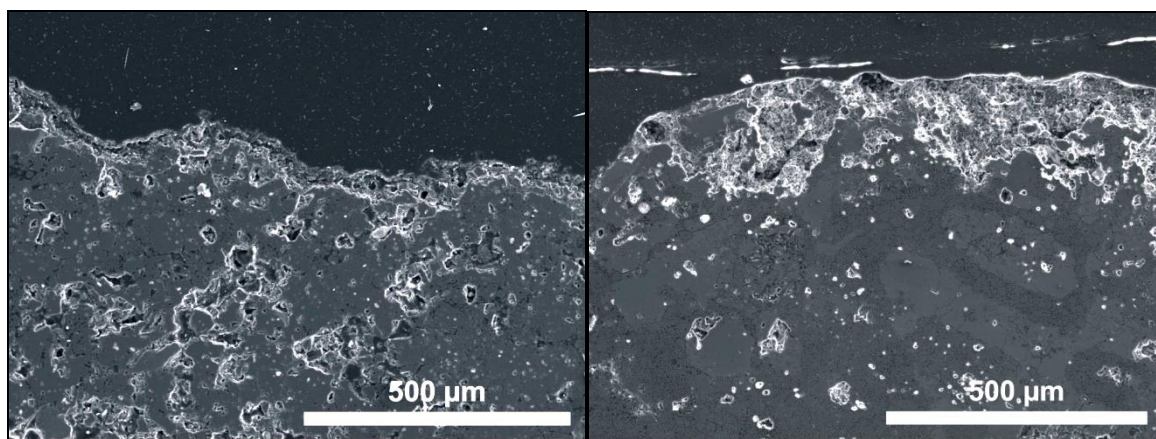


Figura 7 – Imágenes de microscopía electrónica de barrido de láminas delgadas pulidas (secciones transversales) después de la limpieza. Izquierda: variedad amarilla después de la aplicación del método nº3. Derecha: variedad blanca después de la aplicación con el método nº1.

4. CONCLUSIONES

En el claustro de la catedral de Segovia existen fundamentalmente dos variedades pétreas: la variedad amarilla y la blanca, que se corresponden con una dolomía y una caliza dolomítica, respectivamente.

Las **eflorescencias** analizadas están mayoritariamente constituidas por sulfatos, bien cálcicos (yeso), bien magnésicos (hexahidrita y epsomita). Los sulfatos magnésicos parecen proceder de la interacción entre el sulfato del yeso (de morteros antiguos) y el magnesio de la dolomía (y de algunos morteros elaborados con cal magnésica).

Las altas concentraciones de humedad y su ascenso por capilaridad en algunas zonas del claustro, especialmente a través de los morteros, podrían haber provocado fácilmente la disolución del yeso y su migración a través de los materiales de construcción porosos. La migración aniónica de estos sulfatos y la recombinación catiónica (Ca-Mg), producida principalmente en y a través de los morteros, podrá ser la causa de la precipitación masiva de sulfatos magnésicos.

Los sulfatos magnésicos son altamente solubles y las variaciones de humedad y temperatura condicionan su comportamiento, produciendo su disolución y cristalización dentro de los materiales porosos. La transición de una fase de hidratación a otra produce la expansión y contracción de esta sal, que dentro de los poros de los materiales en los que penetra puede dar lugar a su disgregación.

No existe una asociación directa entre la naturaleza de las eflorescencias y su distribución en los muros en cuanto a orientación.

Por tanto, las variaciones ambientales que causan la cristalización-disolución e hidratación y deshidratación de estas sales en los poros de los materiales han provocado el deterioro de los materiales de construcción, dando lugar a su descamación, laminación, arenización, pulverización y desintegración.

En relación con la **extracción de sales** de los muros pétreos la primera aplicación de apósitos absorbentes o papetas consigue desalinizar sobre todo en superficie y menos a medida que se profundiza. En cuanto a la altura, sufre un patrón un tanto heterogéneo, ya que es muy efectivo en



la parte intermedia baja y en la más alta, y menos efectivo en la parte baja y en la intermedia alta. Las sales que más se consiguen eliminar son los cloruros, seguidos de los nitratos, y en menor medida, menos eficazmente, los sulfatos. La segunda aplicación parece no resultar muy eficaz, ya que en total sólo consigue reducir un 4% más de las sales con respecto a la primera aplicación. No se mejoran los resultados en la parte más superficial de la piedra (1 cm), aunque sí logra disminuir el contenido de sales en zonas más profundas, pero en porcentaje bajo, con respecto a la primera aplicación. El método parece que no resulta muy eficaz con los sulfatos, que son las sales más abundantes en el monumento (sulfatos de magnesio y de calcio).

En cuanto a las **pruebas de limpieza**, si se decide utilizar la limpieza por abrasivo evaluada (en diferentes modos y condiciones) se recomienda, para la variedad amarilla, en el claustro, la limpieza con óxido de aluminio 150 (105 μm) con las presiones menor de 1 atm o entre 1 y 3 atm, mientras que para la variedad blanca la limpieza o bien con microesfera de vidrio (90/150 μm) a menos de 1 atm u óxido de aluminio 150 (105 μm). Como ambas variedades litológicas se encuentran mezcladas se podría utilizar para ambas la limpieza con proyección de partículas de óxido de aluminio 150 (105 μm) a menos de 1 atm.

Este trabajo pretende mostrar la necesidad y utilidad de llevar a cabo ciertos ensayos en el laboratorio e in situ, para abordar con eficacia y durabilidad la conservación y restauración de bienes patrimoniales.

Agradecimientos

A los programas Geomateriales (S2009/MAT-1629) y CONSOLIDER-TCP (CSD2007-0058), y a la financiación de grupo de investigación de la Universidad Complutense de Madrid: Alteración y Conservación de los materiales pétreos del Patrimonio (ref. 921349).

REFERENCIAS

- [1] Alvarez de Buergo, M., Fort, R., Freire, D.M., Lopez-Arce, P. and Vazquez-Calvo, C. (2012). "How to scientifically assess a restoration project: a case study". *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 14, EGU2012-1762
- [2] Lopez-Arce, P., Fort, R., Gomez-Heras, M., Perez-Monserrat, E., Varas-Muriel, M. J. (2011). "Preservation strategies for avoidance of salt crystallisation in El Paular Monastery cloister, Madrid, Spain". *Environmental Earth Science*, Volume 63, Numbers 7-8, 1487-1509
- [3] Alvarez de Buergo, M., Lopez-Arce, P. and Fort, R. (2012). "Ion chromatography to detect salts in stone structures and to assess salt removal methods". *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 14, EGU2012-1757-1.
- [4] Alvarez de Buergo, M., Vazquez-Calvo, C. and Fort, R. (2011). "The measurement of surface roughness to determine the suitability of different methods for stone cleaning". *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 13, EGU2011-6443.
- [5] Vazquez-Calvo, C.; Alvarez de Buergo, M.; Fort, R.; Varas-Muriel, M. J. (2012). "The measurement of surface roughness to determine the suitability of different methods for stone cleaning". *Journal of Geophysics and Engineering* 9, S108-S117.
- [6] Perez-Monserrat, E. M., Varas, M. J., Fort, R. and Alvarez de Buergo, M. (2011). "Assessment of Different Methods for Cleaning the Limestone Façades of the Former Workers Hospital of Madrid, Spain". *Studies in Conservation* 56, 298–313.